Docket No.: 63979-032

PATENT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of

Customer Number: 20277

Yoshiaki HASEGAWA, et al.

Confirmation Number:

Serial No.: 10/643,944

Group Art Unit:

Filed: August 20, 2003

Examiner:

For:

SEMICONDUCTOR LASER AND PROCESS FOR MANUFACTURING THE SAME

TRANSMITTAL OF CERTIFIED PRIORITY DOCUMENT

Mail Stop CPD Commissioner for Patents P.O. Box 1450 Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

At the time the above application was filed, priority was claimed based on the following application:

Japanese Patent Application No. JP 2002-062962, filed on March 8, 2002.

A copy of each priority application listed above is enclosed.

Respectfully submitted,

MCDERMOTT, WILL & EMERY

Michael E Fogarty Registration No. 36,139

600 13th Street, N.W. Washington, DC 20005-3096 (202) 756-8000 MEF:gav Facsimile: (202) 756-8087

Date: April 20, 2004

63979-032 10/643, 032 Yoshiaki HASEGAWA, et al. April 20, 2004

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE McDermott, Will & Emery

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 Date of Application:

2002年 3月 8日

出 願 番 号 Application Number:

特願2002-062962

[ST. 10/C]:

[JP2002-062962]

出 願 人
Applicant(s):

松下電器產業株式会社

特許庁長官 Commissioner, Japan Patent Office 2003年 8月12日



【書類名】

特許願

【整理番号】

-2030240002

【提出日】

平成14年 3月 8日

【あて先】

特許庁長官殿

【国際特許分類】

H01L 33/00

H01L 21/205

H01S 3/18

【発明者】

【住所又は居所】

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式

会社内

【氏名】

長谷川 義晃

【発明者】

【住所又は居所】

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式

会社内

【氏名】

横川 俊哉

【特許出願人】

【識別番号】

000005821

【氏名又は名称】

松下電器産業株式会社

【代理人】

【識別番号】

100097445

【弁理士】

【氏名又は名称】

岩橋 文雄

【選任した代理人】

【識別番号】

100103355

【弁理士】

【氏名又は名称】 坂口 智康

【選任した代理人】

【識別番号】 100109667

【弁理士】

【氏名又は名称】 内藤 浩樹

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 011305

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9809938

【書類名】 明細書

【発明の名称】 半導体の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板の上方に、n型不純物をドーピングした化合物半導体からなる第1の半導体層を成長する工程と、

前記第1の半導体層の上方に、前記第1の半導体層におけるn型不純物濃度と 異なる濃度のn型不純物をドーピングした化合物半導体からなる第2の半導体層 を成長する工程と、

前記第2の半導体層の上方に、p型不純物をドーピングした化合物半導体からなる第3の半導体層を成長する工程とを備えており、

前記第2の半導体層下へのp型不純物の拡散が抑制されることを特徴とする半導体の製造方法。

【請求項2】 第1の半導体層と第2の半導体層の間に活性層を配置することを特徴とする請求項1に記載の半導体の製造方法。

【請求項3】 第2の半導体層のn型不純物濃度が均一でないことを特徴とする請求項1または2に記載の半導体の製造方法。

【請求項4】 第2の半導体層のn型不純物濃度が、第3の半導体層のp型不純物濃度と同等以上であることを特徴とする請求項1から3のいずれかに記載の半導体の製造方法。

【請求項5】 第2の半導体層のn型不純物濃度が少なくとも1E19cm⁻³以上であることを特徴とする請求項4に記載の半導体の製造方法。

【請求項6】 第2の半導体層のn型不純物濃度が、第3の半導体層に近いほど高くなることを特徴とする請求項3から5のいずれかに記載の半導体の製造方法。

【請求項7】 第2の半導体層中で意図的にn型不純物をドーピングしない領域を形成することを特徴とする請求項3から6のいずれかに記載の半導体の製造方法。

【請求項8】 第2の半導体層中で意図的にn型不純物をドーピングしない領域が、第1の半導体層に近い側で形成されることを特徴とする請求項7に記載の

半導体の製造方法。

【請求項9】 p型不純物が少なくともマグネシウム原子を含むことを特徴と する請求項1から8のいずれかに記載の半導体の製造方法。

【請求項10】 n型不純物が少なくともシリコン原子を含むことを特徴とする請求項1から8のいずれかに記載の半導体の製造方法。

【請求項11】 第2の半導体層の膜厚が、化合物半導体中の正孔の拡散長以下であることを特徴とする請求項1から8のいずれかに記載の半導体の製造方法。

【請求項12】 化合物半導体が窒化物系III-V族化合物半導体であることを特徴とする請求項1から11のいずれかに記載の半導体の製造方法。

【請求項13】 第2の半導体層の膜厚が少なくとも0.2mm以下であることを特徴とする請求項11または12に記載の半導体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

$$[0\ 0\ 0\ 1]$$

【発明の属する技術分野】

本発明は、化合物半導体、特に窒化物系III-V族化合物半導体で構成される 半導体の製造方法に関する。

 $[0\ 0\ 0\ 2]$

【従来の技術】

近年、次世代の高密度光ディスク用光源として青紫色の光を発するレーザダイオードに対する要望が高まり、特に、青紫光から紫外光に及ぶ短波長領域で動作可能な窒化ガリウム(GaN)系のIII-V族化合物半導体発光素子の研究開発が盛んに行われている。さらに、その光ディスク装置はレコーダーとして高密度・高速記録用が待望されているため、高光出力で信頼性の高いGaN系半導体レーザが必要となっている。

[0003]

最近、GaN系レーザの長寿命化のために、サファイア基板上に成長したGaN系半導体膜上に二酸化珪素 (SiO₂) などの絶縁膜を部分的に堆積し、この 絶縁膜上にGaN系半導体を選択成長し転位密度を低減する手法が採用されてい る。この選択成長に関しては、第1の文献「IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics, Vol. 4 (1998) 483-489」がある。第1の文献によれば、GaNo<1-100>方向にラインアンドスペース状の SiO_2 膜を周期的に形成することで、 SiO_2 上を横方向(ELO)成長したGaN膜が平坦につながり、低転位基板として利用できるようになることが示されている。

[0004]

このELO選択成長技術をレーザに適用した文献として、第2の文献「Applied Physics Letters, Vol. 77 (2000) 1931-1933」および第3の文献「IEICE Transuction Electron, Vol. E83-C (2000) 529-535」がある。第2の文献によれば、選択成長によりレーザ構造の活性層部分での転位密度を1E10cm-2程度から1E7cm-2程度に低減できることが示されている。また、この選択成長法を適用することで、レーザの閾値電流が低減し1000時間オーダーの長寿命化が図れることが示されている。さらに、第3の文献「Japanese Journal of Applied Physics Vol. 40 (2001) 3206-3210」によれば、GaN系レーザの動作電流と動作電圧を低減して消費電力(動作電流と動作電圧の積)を低減することも、レーザの発熱を抑制することに繋がり、長寿命化に有効であることが示されている。

[0005]

一方、GaN系レーザに限らず、一般に半導体レーザの活性層は、キャリア注入のためにp-n接合で挟まれた構造を有している。このため、活性層付近でのp型ドーパントおよびn型ドーパントの制御すなわち界面急峻性が、レーザ特性向上に重要である。なぜなら、上記ドーパントが活性層に拡散すると、非発光再結合中心として作用し、活性層の発光効率が低下することがあるからである。以下、GaN系半導体のp型ドーパントに関して、従来の制御方法について説明する。

[0006]

GaNのp型ドーパントには、一般的にビスシクロペンタジエニルマグネシウム(Cp2Mg)が使用されている。しかしながら、第4の文献「Journal of Crystal Growth, Vol. 189/190 (1998) 551-555」によれば、有機金属気相成長(MOVPE)法を用いた結晶成長では、p型ドーパントであるMgが所定の結晶以外にまで拡散する問題があることが示されている。さらに、転位密度が多い場合には、この拡散が顕著であることも示されている。また、第5の文献「Journal of Crystal Growth, Vol. 145 (1994) 214-218」では、MgがMOVPE装置の反応炉である石英製のリアクターに吸着するメモリー効果について記載されている。この論文によれば、Mgがメモリー効果を有するため、ドーピング遅れが生じ、Mg濃度分布の界面急峻性が悪化することが示されている。

[0007]

一方、従来のMgの拡散制御方法に関しては、特開平6-283825号公報に記載がある。この公報によると、GaN系半導体発光素子において、p型A1GaNよりなるp型クラッド層の一部をp型にドープしないアンドープ層とすることにより、p型クラッド層の直下に形成される活性層へのMgの拡散を抑制できることが示されている。しかしながら、GaNよりもバンドギャップエネルギーが大きいA1GaNをアンドープ化することで、p-n接合部での直列抵抗が増加する問題がある。さらに、上記メモリー効果を克服するために所定よりも過剰のMgをドーピングした場合には、上記アンドープA1GaN層にもMgが拡散することがある。さらに、レーザなどの発光素子を長時間動作させた場合には、p-n接合付近にかかる内部電界によりMgが拡散することもあり得る。

[0008]

さらに、Mgの拡散制御方法に関しては、特開平10-054634号公報に記載がある。この公報によると、p型ドーパント(Mg)とn型ドーパント(Si)を同時にドープ(コドープ)することで、p型ドーパントとn型ドーパントとがクーロン相互作用により電気的に中性な原子対を形成し安定になるため、Mgの拡散を抑制できることが示されている。しかしながら、p型ドーパントとn

型ドーパントをコドープするために、コドープ層の抵抗が増加する可能性が残っている。さらに、レーザなどの発光素子を長時間動作させた場合には、p-n接合付近にかかる内部電界によりMgが拡散する可能性もある。

[0009]

我々は、GaN系レーザの長寿命化を図るため、上記文献 1、 2 と同様に、E L O選択成長法により GaN膜の転位密度低減を試みたが、長寿命化の効果は不十分であった。すなわち、転位密度の低減だけでは、GaN系レーザの長寿命化は図れないことを新たに見出した。さらに、GaN系レーザの長寿命化には、ドーピングする p型不純物(Mg)の拡散を制御することが極めて重要であり、この制御方法を新たに見出した。

[0010]

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、活性層近傍の不純物濃度を制御することで、高温および高光出力動作においても長寿命化が可能なGaN系半導体レーザを高歩留りで製造する方法を提供することを目的とする。

[0011]

【課題を解決するための手段】

本発明に係る第1の半導体の製造方法は、上記の目的を達成し、基板上に n型不純物をドーピングした化合物半導体からなる第1の半導体層を成長する工程と、その上に前記 n型不純物濃度と異なる濃度の n型不純物をドーピングした化合物半導体からなる第2の半導体層を成長する工程と、さらにその上に p型不純物をドーピングした化合物半導体からなる第3の半導体層を成長する工程を備えており、第2の半導体層下への p型不純物の拡散が抑制されることを特徴とする。第2の半導体層の n型不純物濃度を制御することにより、第3の半導体層から拡散してくる p型不純物の拡散を抑制することが可能になる。この現象は、拡散する p型不純物原子は格子間位置に存在するために容易に拡散し、拡散により置換型位置に存在する n型不純物と出会うと、ドナー・アクセプター相互作用(クーロン相互作用)により、電気的に中性で安定な複合体を形成することに起因すると思われる。

[0012]

第2の半導体発光素子の製造方法は、上記第1の製造方法において、第1の半導体層と第2の半導体層の間に活性層を配置することを特徴とする。上記のように、第2の半導体層は第3の半導体層からのp型不純物の拡散が抑制する。このため、第2の半導体層下に活性層を配置することで、活性層中へのp型不純物拡散が抑制され、活性層の結晶性の低下が抑制される。また、第1および第3の半導体層は各々、n型およびp型不純物がドーピングされているために、第1の半導体層と第2の半導体層の間に活性層を配置することにより、半導体発光素子に電流を注入した場合には、電子と正孔が効率よく活性層に注入されることになる

[0013]

本発明に係る第3の半導体の製造方法は、上記第1および第2の製造方法において、第2の半導体層のn型不純物濃度が均一でないことを特徴とする。第6の製造方法で後述するように、第2の半導体層のn型不純物濃度を、p型不純物をドーピングした第3の半導体層に近い領域で高くした場合、p型不純物の拡散抑制に効果的になる。さらに、第2の半導体層のn型不純物濃度を、第1の半導体層に近い領域で低濃度化した場合には、第2の半導体層下へのn型不純物の拡散抑制に効果的である。この場合、第1の半導体と第2の半導体層の間に活性層を配置すると、活性層へのp型不純物の拡散だけでなく、n型不純物の拡散も抑制されるため、活性層の結晶性低下を抑制できる。

[0014]

第4の半導体の製造方法は、上記第1、2および第3の製造方法において、第2の半導体層のn型不純物濃度が第3の半導体層のp型不純物濃度と同等以上であることを特徴とする。第3の半導体層から第2の半導体層へ拡散してきたp型不純物原子と、第2の半導体層のn型不純物原子とは、ドナー・アクセプター相互作用(クーロン相互作用)により電気的に中性で安定な複合体を形成する。

[0015]

このため、p型不純物は第2の半導体層を容易に拡散すると思われる。ここで 、第2の半導体層のn型不純物濃度を第3の半導体層のp型不純物濃度と同等以 上に制御することにより、拡散してきたp型不純物は第2の半導体層と第3の半導体層との界面近傍のみに集積(パイルアップ)するようになる。このため、第2の半導体層全体を拡散するp型不純物は抑制され、例えば、第2の半導体層下に活性層が配置された場合においても、活性層中にp型不純物が拡散して結晶性を低下することを回避できる。

[0016]

第5の半導体の製造方法は、上記第4の製造方法において、第2の半導体層の n型不純物濃度が少なくとも1E19cm-3以上であることを特徴とする。例えば、窒化物系III-V族化合物半導体の場合、一般的にp型不純物をドーピングしても、その電気的活性化率が数%程度であるためp型半導体層の電気伝導率は低くなる傾向がある。このため、p型半導体層の電気伝導率を向上させるには、p型不純物を1E19cm-3程度以上に多量にドーピングする必要があり、この場合で電気伝導に寄与する正孔濃度は1E18cm-3程度である。したがって、上記第4の製造方法において、第2の半導体層のn型不純物濃度を少なくとも1E19cm-3以上に制御することで、第3の半導体層からのp型不純物拡散を効果的に抑制できる。

$[0\ 0\ 1\ 7]$

本発明に係る第6の半導体の製造方法は、上記第3、4および第5の製造方法において、第2の半導体層のn型不純物濃度が第3の半導体層に近いほど高くなることを特徴とする。第2の半導体層のn型不純物濃度において、第3の半導体層側で高濃度とすることで、上記第4の製造方法に記述の理由により、第3の半導体層から第2の半導体層へのp型不純物拡散は効果的に抑制できる。一方、第2の半導体層のn型不純物濃度において、第1の半導体層側で低濃度とすることで、第2の半導体層のn型不純物が第1の半導体層へ拡散することを効果的に抑制できる。このため、例えば、第2の半導体層下に発光素子の活性層が配置された場合においても、活性層中にn型不純物が拡散して結晶性を低下することを回避できる。

[0018]

第7の半導体の製造方法は、上記第3、4、5および第6の製造方法において

、第2の半導体層中で意図的にn型不純物をドーピングしない領域を形成することを特徴とする。第11の製造方法で後述するように、例えば、窒化物系III-V族化合物半導体では、他の化合物半導体と比較して、電気伝導に寄与する正孔の有効質量が大きいため、その正孔の拡散長は0.2mm程度以下と非常に小さな数値である。ここで、例えば、第2の半導体層下に発光素子の活性層を配置した場合で、第3の半導体層から正孔、第1の半導体層から電子を各々活性層に注入することを考える。第3の半導体層の正孔が、第2の半導体層中を電気伝導で拡散して、効率よく活性層へ注入されるためには、第2の半導体層の順厚を正孔の拡散長以下に制御する必要がある。この場合、第2の半導体層のn型不純物濃度が全体的に高い場合、拡散で進行する正孔は不純物散乱の影響を受けるため、その拡散長がさらに短くなり、活性層への注入効率が低下する。このため、第2の半導体層中で意図的にn型不純物をドーピングしない領域を形成することにより、第2の半導体層中を拡散で進行する正孔が不純物散乱の影響を受けにくくなり、第3の半導体層中を拡散で進行する正孔が不純物散乱の影響を受けにくくなり、第3の半導体層の正孔が、第2の半導体層中を容易に電気的に拡散して、効率よく活性層に注入されるようになる。

[0019]

本発明に係る第8の半導体の製造方法は、上記第7の製造方法において、第2の半導体層中で意図的にn型不純物をドーピングしない領域が、第1の半導体層に近い側で形成されることを特徴とする。上記第6および第7の製造方法を考慮すると、第2の半導体層中で意図的にn型不純物をドーピングしない領域が、第1の半導体層に近い側で形成することにより、第2の半導体層下に発光素子の活性層を配置した場合に、正孔が効率良く電気的に活性層へ注入され、且つ第3の半導体層からのp型不純物拡散および第2の半導体層からのn型不純物拡散が共に抑制されることで、活性層の結晶性低下を抑制できる。

[0020]

第9の半導体の製造方法は、上記第1、2、3、4、5、6、7および第8の製造方法において、p型不純物が少なくともマグネシウム原子を含むことを特徴とする。例えば、窒化物系III-V族化合物半導体の場合、一般的にp型不純物をドーピングしても、その電気的活性化率が数%程度であるためp型半導体層の

電気伝導率は低くなる傾向がある。p型不純物としてマグネシウムを使用することで、この電気的活性化率を最大にすることができ、p型半導体層の電気伝導率を向上させることができる。

[0021]

本発明に係る第10の半導体の製造方法は、上記第1、2、3、4、5、6、7および第8の製造方法において、n型不純物が少なくともシリコン原子を含むことを特徴とする。例えば、窒化物系III-V族化合物半導体のn型電気伝導制御としては、シリコンを含むn型不純物をドーピングする方法が制御性に優れ、一般的に現在主流となっている。このため、第2の半導体層のn型不純物としてもシリコンを使用することが最適である。

[0022]

第11の半導体の製造方法は、上記第1、2、3、4、5、6、7および第8の製造方法において、第2の半導体層の膜厚が、化合物半導体中の正孔の拡散長以下であることを特徴とする。例えば、第2の半導体層下に発光素子の活性層を配置した場合で、第3の半導体層から正孔、第1の半導体層から電子を各々活性層に注入することを考える。第3の半導体層の正孔が、第2の半導体層中を電気伝導で拡散して、効率よく活性層へ注入されるためには、第2の半導体層の膜厚を正孔の拡散長以下に制御する必要がある。

[0023]

本発明に係る第12の半導体の製造方法は、上記第1、2、3、4、5、6、7、8、9、10および第11の製造方法において、化合物半導体が窒化物系III-V族化合物半導体であることを特徴とする。

[0024]

第13の半導体の製造方法は、上記第11および第12の製造方法において、第2の半導体層の膜厚が少なくとも0.2mm以下であることを特徴とする。上記第7の製造方法で前述したように、一般に、窒化物系III-V族化合物半導体では、他の化合物半導体と比較して、電気伝導に寄与する正孔の有効質量が大きいため、その正孔の拡散長は0.2mm程度以下と非常に小さな数値である。ここで、例えば、第2の半導体層下に発光素子の活性層を配置した場合で、第3の

半導体層から正孔、第1の半導体層から電子を各々活性層に注入することを考える。第3の半導体層の正孔が、第2の半導体層中を電気伝導で拡散して、効率よく活性層へ注入されるためには、第2の半導体層の膜厚を正孔の拡散長(0.2 mm)以下に制御する必要がある。

[0025]

【発明の実施の形態】

(第1の実施形態)

本発明に係る第1の実施形態は、GaN系半導体レーザの結晶成長において、 p型ドーパントであるMgの拡散を抑制することで、高温および高光出力動作に おいても長寿命化が可能なGaN系レーザを高歩留りで製造する方法を提供する ことを目的とする。

[0026]

以下、本発明の第1の実施形態によるGaN系半導体の結晶成長方法の詳細について図面を参照しながら説明する。

[0027]

図1は本実施形態に係るレーザ構成断面図を示している。まず、(0001)面を主面とするサファイア基板11を酸溶液を用いて洗浄を行なう。その後、洗浄した基板11をMOVPE装置(図示せず)の反応炉内のサセプタに保持し、反応炉を真空排気する。続いて、反応炉内を圧力が300Torr(lTorr=133.3 22Pa)の水素雰囲気とし、温度を約1100℃にまで昇温して基板11を加熱し表面のサーマルクリーニングを約10分間行なう。

[0028]

A) も供給しながら、厚さが約0.7mmでSi不純物濃度が約5E17cm-3 のn型Alo.07Gao.93Nよりなるn型クラッド層13を成長する。続いて、厚 さが約120nmでSi不純物濃度が約1E18cm-3のn型GaNよりなる第 1の光ガイド層14を成長した後、温度を約800℃にまで降温し、キャリアガ スを水素から窒素に変更して、トリメチルインジウム(TMI)とTMGを供給 して厚さが約 $3 nm O I n_{0.1}G a_{0.9}N$ よりなる量子井戸(3層)と、厚さが約 9 n mのG a Nよりなるバリア層(2層)からなる多重量子井戸活性層を成長す る。この際、活性層の発光効率を向上させるために、バリア層の成長時にSiH 4ガスも供給して、バリア層のみにSi不純物濃度が2E18cm⁻³程度のSi をドーピングしている。尚、活性層の層構造の詳細は、光ガイド層14に近い方 から順番に、第1のGaNバリア層15、第1のInn 1Gan gN量子井戸16 、第2のGaNバリア層17、第2のIno 1Gao gN量子井戸18、第3のG a Nバリア層19、第3のIn_{0.1}Ga_{0.9}N量子井戸20である。引き続いて、 厚さが約15 nm (0.015mm) のGaNよりなる中間層21を成長する。 ただし、本実施形態では、この中間層21は、意図的に不純物を添加しないアン ドープ層とする。その後、再び反応炉内の温度を約1000℃にまで昇温しキャ リアガスを窒素から水素に戻して、p型ドーパントであるCp2Mgガスを供給 しながら、厚さが約20 n m で M g 不純物濃度が約1 E 1 9 c m $^{-3}$ の p 型 A 1 0 18G a 0.82Nよりなるキャップ層 2 2 を成長する。次に、厚さが約 1 2 0 n m で Mg不純物濃度が約1E19cm⁻³のp型GaNよりなる第2の光ガイド層23 を成長する。続いて、厚さが約0.5mmでMg不純物濃度が約1E19cm-3 のp型A 10.07G a 0.93Nよりなるp型クラッド層 2 4 を成長する。最後に、厚 さが約0.05mmでMg不純物濃度が約1E19cm-3のp型GaNよりなる p型コンタクト層25を成長する(図1)。また、活性層付近のレーザ構成断面 図を図2に示す。

[0029]

ここで、中間層 2 1 の膜厚の設定について事前検討した結果を述べる。 n 型 G a N 層中の正孔の拡散長を評価するために、 n 型 G a N と p 型 G a N で構成される p-n 接合デバイスをサファイア基板上に作製した(図示せず)。各々の成長

条件は上記の通りである。このデバイスをへき開し、pn接合部分を露出させた後、走査電子顕微鏡(SEM)を用いた電子線励起電流法(EBIC)により、へき開されたデバイス断面のp-n接合部分を観察した。その結果、n extstyle extstyle

[0030]

次に、結晶成長が終了したレーザウエハーにおいて、2次イオン質量分析(SIMS)法を用いて、p型ドーパントであるM gの活性層への拡散状態を評価した(図3)。図3から、M gのドーピングを開始したp型A1 $_{0.18}$ G2 $_{0.82}$ N + $_{0.18}$ G2 $_{0.18}$ G2

[0031]

次に、プロセス後のレーザ構成断面図を示した図4を参照しながら、レーザ加 エプロセスについて説明する。

[0032]

成長終了後、まずp型半導体層の活性化加熱処理を行う。その後、基板11の表面を二酸化珪素(SiO2)よりなる絶縁膜で堆積させる。続いて、この絶縁膜上にレジスト膜を堆積させ、フォトリソグラフィー法によりp型コンタクト層25のリッジ形成位置(リッジ幅は約2mm)のみにレジスト膜が残るようにする。この後、レジスト膜をエッチングマスクとして、レジスト除去部の絶縁膜をフッ酸溶液で除去しp型コンタクト層25を露出させる。続いて、リッジ形成位置以外をドライエッチング装置でエッチングし、GaN中間層21上のp型層の残し膜厚を0.1mm程度にする。その後、アセトンなどの有機溶液により、リッジ上のレジスト膜を除去する。

[0033]

次に、n型電極の形成位置以外を SiO_2 よりなる絶縁膜で覆い、ドライエッチングでn型コンタクト層 1 3 を露出させる。また、p 側とn 側の電気的分離は SiO_2 からなる絶縁膜 2 6 で形成し、リッジ位置のp型コンタクト層 2 5 上の絶縁膜をフッ酸溶液で除去する。この後、n 側電極 2 7 としてチタン(Ti)とT アルミニウム(AI)を蒸着し、p 側電極 2 8 としてニッケル(Ni)と白金(Pt)と金(Au)を蒸着形成する。

[0034]

続いて、レーザ共振器端面のへき開工程に移る。まず、基板11をサファイア基板の裏面から研磨し総膜厚を100mm程度に薄膜化する。その後、共振器端面がサファイア基板の<1-100>方向となるように、基板11をへき開装置(図示せず)でへき開する。尚、レーザ共振器長は750mmとした。続いて、レーザ共振器の後端面に、 SiO_2 と二酸化チタン(TiO_2)の3対で構成される誘電体多層膜を堆積させ、高反射膜コートとした。

[0035]

最後に、バー状態のレーザ素子の2次へき開をおこなってレーザチップに分離して、レーザキャンにpサイドダウンで実装する。実装時には、レーザチップを 炭化珪素(SiC)からなるサブマウントに半田を介して実装する。

[0036]

第1の実施形態は、レーザ素子特性に以下に述べる大きな特徴を有している。

[0037]

本実施形態により作製したレーザ素子1は、電流注入により室温連続発振に到った。この際の閾値電流およびスロープ効率は各々60mA、0.8W/Aであった(図5)。次に、光出力30mWにおける消費電力(動作電流と動作電圧の積)が0.6W程度のレーザ素子を選別して、室温において30mWの高光出力での一定光出力(APC)寿命試験を実施した(図6)。図6から、レーザ素子1での劣化率(動作電流の増加率)は1時間当たり0.9mA程度であり、100時間の寿命時間(初期動作電流の2倍)を確認した。

[0038]

(第1の実施形態の比較例1)

上記第1の実施形態の比較例として、アンドープGaN中間層21にSiをドーピングした場合について、Mgの活性層内への拡散状態を比較検討した。

[0039]

[0040]

本比較例1の結晶成長が終了したレーザウエハーにおいて、SIMS法を用い て、p型ドーパントであるMgの活性層への拡散状態を評価した(図7)。図7 から、Mgが活性層内(第3の量子井戸20から第1の量子井戸16に向けて) に広く拡散している様子がわかる。具体的に、拡散したMg濃度は、第1の量子 井戸16では約4E17cm $^{-3}$ 、第2の量子井戸18では約2E18cm $^{-3}$ 、第 3の量子井戸20では約1E19cm-3である。上記第1の実施形態と比較する と、第2の量子井戸18で約10倍、第3の量子井戸20で約4倍のMgが活性 層内に拡散していることがわかる。すなわち、アンドープGaN中間層21にn 型不純物であるSiをドープする(n型GaN中間層21aとする)ことにより 、Mgの拡散が促進されることを初めて見出した。この現象は、第6の文献「J ournal of Applied Physics, Vol. 66 (1 989) 605-610」を参考にすると以下のように解釈できる。拡散する Mg原子は格子間位置に存在するために容易に拡散し、拡散により置換型位置に 存在するSiと出会うと、ドナー・アクセプター相互作用(クーロン相互作用) により、MgSiからなる電気的に中性で安定な複合体を形成する。このため、 MgはSiがドープされている領域を容易に拡散するものと思われる。本比較例 の場合では、活性層はバリア層でSiがドープされており、また中間層21aも Siがドープされていることにより、Mgが活性層中央付近にまで広く拡散した ものと推測される。

[0041]

第1の実施形態の比較例1は、レーザ素子特性に以下に述べる大きな特徴を有

している。

[0042]

本比較例により作製したレーザ素子2は、電流注入により室温連続発振に到っ た。この際の閾値電流およびスロープ効率は各々75mA、0.5W/Aであっ た。上記のレーザ素子1と比較すると、閾値電流およびスロープ効率ともに悪化 していることがわかる。これは、レーザ素子2の活性層の発光効率がMg拡散に より低下したことに起因しているものと思われる。これに関しては、追加実験を 実施したので後述する。次に、光出力が30mWにおける消費電力が、上記第1 の実施形態と同程度(0.6W)のレーザ素子を選別して、30mWのAPC寿 命試験を実施した(図8)。これは、GaN系レーザの寿命時間は消費電力に大 きく依存するために、同程度の消費電力でレーザ素子を比較しないと、活性層内 のMg拡散状態と寿命時間との相関関係が明確にならないためである。結果とし て、レーザ素子2の劣化率はレーザ素子1の10倍程度(1時間当たり9mA稈 **度)であり、急速に劣化が進行することがわかった。すなわち、レーザ素子1と** 素子2では、転位密度は同程度(約1E10cm-2)であるが、活性層内のMg 拡散状態が異なるために、寿命時間に差異が生じていることが明確になった。従 来は、GaN系発光素子の長寿命化対策として、転位密度低減と消費電力低減が 唯一の手段と認知されていたが、活性層内の不純物濃度を制御することも重要な 要素であることを今回初めて見出した意義は非常に大きい。

[0043]

尚、本比較例では、中間層21 (21a)を2元混晶のGaNで構成したが、 3元混晶のAlGaNおよびInGaN、さらに4元混晶のAlInGaNであっても適用可能である。

$[0\ 0\ 4\ 4]$

尚、本比較例では、窒化物系III-V族化合物半導体について検討したが、砒化ガリウム(GaAs)、燐化インジウム(InP)およびセレン化ジンク(ZnSe)などの他の化合物半導体においても当然ながら適用可能である。

[0045]

(第1の実施形態の比較例1の追加実験)



上記比較例1の追加実験として、活性層にMgを意図的にドーピングした場合の光学的特性変化について、比較検討した。

[0046]

本追加実験に係る評価試料の製造方法は、上記第1の実施形態において、アン ドープGaN中間層21を成長した時点で成長を終了すること以外は、上記第1 の実施形態と同様である。ただし、活性層成長時に意図的にMgをドーピングす る試料(試料1)とドーピングしない試料(試料2)を準備し、試料1のMg不 純物濃度は約1E19cm⁻³とした。図9に、上記試料1と試料2のフォトルミ ネッセンス(PL)測定評価結果を示す。ここで、PL測定は、ヘリウムーカド ミウム(He-Cd)レーザを励起光源として室温で実施した。図9から、Mg をドーピングした試料1では、PLピーク強度が約1/250に激減し、活性層 の発光効率の低下が観察された。また、Mgをドーピングしない試料2では、P Lピーク波長は約400nmであったが、試料1では約435nmと約550n mの2ピークに分離して、その半値幅も広くなっている。この現象は、活性層に Mgをドーピングすることにより、InGaN量子井戸内に深い準位が形成され 、それが非発光再結合中心になっているものと思われる。また、InGaNの相 分離を促し、量子井戸の界面急峻性を低下させている可能性もある。以上のこと から、上記比較例1のレーザ素子2の閾値電流およびスロープ効率が低下した原 因は、活性層内へのMg拡散による結晶性低下であると思われる。

[0047]

(第1の実施形態の比較例2)

上記第1の実施形態の比較例として、アンドープGaN中間層21の膜厚を増加させた場合について、Mgの活性層内への拡散状態を比較検討した。

[0048]

本比較例2に係るレーザの製造方法の詳細は、アンドープGaN中間層21の 膜厚を30nm(レーザ素子3)および60nm(レーザ素子4)とする以外、 上記第1の実施形態と同様である。ただし、この各膜厚は正孔の拡散長(0.2 mm)以下であるため、活性層に正孔が効率良く注入されると推測される。

[0049]



本比較例1の結晶成長が終了したレーザウエハーにおいて、SIMS法を用いて、Mgの活性層への拡散状態を評価した。図10にレーザ素子4におけるSIMS結果を示す。図10から、図3と比較して、Mgの活性層内(第3の量子井戸20から第1の量子井戸16に向けて)への拡散が抑制されている様子がわかる。具体的に、拡散したMg濃度は、第1から第3の量子井戸にかけて約1E17cm⁻³(検出限界程度)である。上記第1の実施形態のレーザ素子1と比較すると、中間層21の膜厚を増加させることにより、p型A10.18Ga0.82Nキャップ層22と活性層との距離が増加することになり、活性層内へのMg拡散が抑制されている。尚、レーザ素子3のSIMS法による活性層内へのMg拡散状態は、図3と図10の中間的な状態となった。

[0050]

第1の実施形態の比較例2は、レーザ素子特性に以下に述べる大きな特徴を有 している。

[0051]

本比較例により作製したレーザ素子3および素子4は、電流注入により室温連続発振に到った。この際の閾値電流およびスロープ効率は各々、レーザ素子3では55mA、0.9W/Aであり、レーザ素子4では50mA、1.0W/Aであった。上記のレーザ素子1と比較すると、閾値電流およびスロープ効率ともに改善していることがわかる。これは、レーザ素子3および素子4の活性層の発光が率がMg拡散低減により向上したことに起因していると思われる。ただし、消費電力が0.6W程度の各レーザ素子における光出力30mWのAPC寿命試験では、レーザ素子3で110時間、レーザ素子4で125時間程度の寿命時間であり、レーザ素子1(図6)と比較して顕著な寿命改善が図れなかった。この劣化要因を明らかにするため、APC寿命試験後のレーザ素子4においてSIMS分析を実施した(図11)。図11から、APC寿命試験前のSIMS結果(図10)と比較して、寿命試験によって活性層中にMgが顕著に拡散している様子がわかる。この現象は、レーザ素子4では転位密度が多い(約1E10cm-2)ために、寿命試験中にpn接合での発熱および内部電界の作用により、p型ドーパントであるMgが転位を介して活性層内に拡散したことに起因すると思われる



[0052]

次に、各レーザ素子の発光状態を観察するために、電流注入によりリッジスト ライプに沿って発光するエレクトロルミネッセンス(EL)光を電荷結合デバイ ス(CCD)カメラによりサファイア基板の裏面から観察した(図示せず)。レ ーザ素子1では、EL光強度の弱い領域(発光むら)が多数生じているが、レー ザ素子3および素子4では、EL光が均一に改善されていることを見出した。こ のような発光むらに関する以前の報告例として、第7の文献「第48回応用物理 学関係連合講演会 講演予稿集No.1 28p-E-12 p.369」があ るが、この文献によると、発光むらは活性層上に存在するp型AIGaNキャッ プ層が活性層に大きな歪を生じさせているためと報告している。しかしながら、 我々の検討においては、活性層内へのMg拡散が発光むらの主原因であることを 初めて見出した。発光むらの低減は、ウエハー面内でのレーザ素子の歩留り向上 に大きく貢献するため、製造面においてもこの現象を見出した意義は非常に大き い。また、レーザ素子4において、APC寿命試験前後のEL発光像を比較した (図示せず)。結果として、寿命試験前においても貫通転位に起因すると思われ る暗点が多数観察されたが、寿命試験後ではその暗点がより暗くなる(拡大する)傾向が見られた。この現象は、前述したように、寿命試験中にMgが貫通転位 を介して活性層内に拡散するために、転位周辺の領域で活性層の発光効率が低下 したものと推測される。

[0053]

尚、中間層 2 1 の膜厚を 2 0 0 n m (0.2 mm) としたレーザ素子も作製したが、室温連続発振には到らなかった。これは、中間層 2 1 の膜厚が正孔の拡散長 (0.2 mm) 程度であるため、活性層への正孔の注入効率が大幅に低下したためと推測される。

[0 0 5 4]

尚、本比較例では、中間層21を2元混晶のGaNで構成したが、3元混晶のAlGaNおよびInGaN、さらに4元混晶のAlInGaNであっても適用可能である。



尚、本比較例では、窒化物系III-V族化合物半導体について検討したが、砒化ガリウム(GaAs)、燐化インジウム(InP)およびセレン化ジンク(ZnSe)などの他の化合物半導体においても当然ながら適用可能である。

[0056]

(第2の実施形態)

本発明に係る第2の実施形態は、GaN系半導体レーザの結晶成長において、 p型ドーパントであるMgの拡散を抑制することで、高温および高光出力動作に おいても長寿命化が可能なGaN系レーザを高歩留りで製造する方法を提供する ことを目的とする。

[0057]

以下、本発明の第2の実施形態によるGaN系半導体の結晶成長方法の詳細について図面を参照しながら説明する。

[0058]

図12は本実施形態に係るレーザ構成断面図を示している。まず、(0001)面を主面とするサファイア基板21を酸溶液を用いて洗浄を行なう。その後、洗浄した基板21をMOVPE装置(図示せず)の反応炉内のサセプタに保持し、反応炉を真空排気する。続いて、反応炉内を圧力が300Torrの水素雰囲気とし、温度を約1100℃にまで昇温して基板21を加熱し表面のサーマルクリーニングを約10分間行なう。

[0059]

のn型Al0.07Ga0.93Nよりなるn型クラッド層23を成長する。続いて、厚 さが約120nmでSi不純物濃度が約1E18cm-3のn型GaNよりなる第 1の光ガイド層24を成長した後、温度を約800℃にまで降温し、キャリアガ スを水素から窒素に変更して、トリメチルインジウム(TMI)とTMGを供給 して厚さが約3 nmの I no 1G aogNよりなる量子井戸(3層)と、厚さが約 9 n mのGaNよりなるバリア層 (2層) からなる多重量子井戸活性層を成長す る。この際、活性層の発光効率を向上させるために、バリア層の成長時にSiH 4ガスも供給して、バリア層のみにSi不純物濃度が2E18cm⁻³程度のSi をドーピングしている。尚、活性層の層構造の詳細は、光ガイド層24に近い方 から順番に、第1のGaNバリア層25、第1のIn_{0.1}Ga_{0.9}N量子井戸26 、第2のGaNバリア層27、第2のInо1GaogN量子井戸28、第3のG a Nバリア層 2 9、第 3 の I n_{0.1} G a_{0.9} N量子井戸 3 0 である。引き続いて、 厚さが約60mmのGaNよりなる中間層31を成長する。ただし、本実施形態 では、上記中間層31の成長中に、SiH4ガスの供給量を変調し、中間層31 の膜厚内でSi不純物濃度が不均一になるようにすることを特徴とする。具体的 には、中間層31の成長開始の約15nmはアンドープとし、残りの約45nm をSiH4ガスを供給しSi不純物濃度が3E19cm-3程度のn型GaNとな るように成長した。その後、再び反応炉内の温度を約1000℃にまで昇温しキ ャリアガスを窒素から水素に戻して、p型ドーパントであるCp2Mgガスを供 給しながら、厚さが約20nmでMg不純物濃度が約1E19cm⁻³のp型Al 0.18G a 0.82Nよりなるキャップ層 3 2 を成長する。次に、厚さが約 1 2 0 n m でMg不純物濃度が約1E19cm-3のp型GaNよりなる第2の光ガイド層3 3を成長する。続いて、厚さが約0. 5mmでMg不純物濃度が約1E19cm-³のp型Al0,07Ga0,93Nよりなるp型クラッド層34を成長する。最後に、 厚さが約0.05mmでMg不純物濃度が約1E19cm⁻³のp型GaNよりな るp型コンタクト層35を成長する(図12)。また、活性層付近のレーザ構成 断面図を図13に示す。

[0060]

結晶成長が終了したレーザウエハーにおいて、SIMS法を用いて、p型ドー

パントであるMgの活性層への拡散状態を評価した(図14)。図14から、ア ンドープ中間層の膜厚が同程度(約15nm)であるレーザ素子1(図3)と比 較すると、Mgのドーピングを開始したp型Al_{0.18}Ga_{0.82}Nキャップ層22 の直下に中間層31が存在することにより、Mgの活性層内への拡散が大幅に抑 制できていることが見出された。具体的には、拡散したMg濃度は、第1の量子 井戸26、第2の量子井戸28および第3の量子井戸30で、ともに約1E17 cm-3(検出限界程度)である。さらに、中間層全体の膜厚が同程度(約60 n m) であるレーザ素子4 (図10) と比較すると、活性層内のMg濃度は同程度 であるが、中間層内でのMg濃度が本実施形態の方が明らかに多いことがわかる 。以上の現象は、上記第1の実施形態の比較例1を参考にすると、以下のように 考察できる。拡散するMg原子は格子間位置に存在するために容易に拡散し、拡 散により置換型位置に存在するSiと出会うと、ドナー・アクセプター相互作用 (クーロン相互作用) により、MgSiからなる電気的に中性で安定な複合体を 形成する。このため、MgはSiがドープされている領域に拡散し、その位置で 安定化するものと思われる。本実施形態の場合は、中間層31の成長後半(約4 5 nm) で $3 \text{ E } 1 \text{ 9 c m}^{-3}$ 程度の過剰に S i Fープされているため、 p 型 A lo18Gan 82Nキャップ層33との界面でMgの集積(パイルアップ)が発生する 。このため、拡散するMgは上記界面に集中することで、活性層内へのMgの拡 散が顕著に抑制される。さらに、中間層31の成長前半(約15nm)はアンド ープのため、中間層31の成長後半(約45 nm)で過剰ドープしたSiが、第 3の量子井戸30に拡散することが抑制される。

 $[0\ 0\ 6\ 1]$

引続くレーザ加工プロセスは、上記第1の実施形態と同様である。

[0062]

第2の実施形態は、レーザ素子特性に以下に述べる大きな特徴を有している。

[0063]

本実施形態により作製したレーザ素子5は、電流注入により室温連続発振に到った。この際の閾値電流およびスロープ効率は各々45mA、1.2W/Aであった。中間層のアンドープ領域がレーザ素子5と同程度(約15nm)である上

記レーザ素子1と比較すると、閾値電流およびスロープ効率ともに改善している ことがわかる。これは、レーザ素子5の活性層の発光効率がMg拡散抑制により 向上したことに起因すると思われる。次に、光出力30mWにおける消費電力が 、上記第1の実施形態と同程度(0.6W)のレーザ素子を選別して、30mW のAPC寿命試験を実施した(図15)。結果として、レーザ素子5の劣化率は レーザ素子1の1/3倍程度(1時間当たり0.3mA程度)であり、寿命時間。 として250時間を確認し、劣化進行を顕著に抑制できることがわかった。すな わち、レーザ素子1と素子5では、転位密度は同程度(約1E10cm-2)であ るが、活性層内のMg拡散状態が異なるために、寿命時間に差異が生じることが 明らかになった。次に、中間層の膜厚がレーザ素子5と同程度(約60nm)で 、中間層全体がアンドープである上記レーザ素子4と比較する。レーザ素子4で は寿命試験中に活性層内にMgが拡散することで劣化が進行し、寿命時間として 125時間程度であった。一方、レーザ素子5では、寿命試験中に活性層内に拡 散しようとするMgは上記中間層31のSiドープ領域で電気的に安定化するた め、活性層内への拡散が顕著に抑制される。このため、寿命時間はレーザ素子4 の2倍程度の大幅な改善に到った。従来は、GaN系発光素子の長寿命化対策と して、転位密度低減と消費電力低減が唯一の手段と認知されていたが、活性層内 の不純物濃度を制御することも重要な要素であることを今回初めて見出した意義 は非常に大きい。

[0064]

尚、本実施形態では、上記中間層 3 1 (総膜厚:6 0 n m)のアンドープ領域とSiドープ領域の膜厚を各々 1 5 n mおよび 4 5 n mとしたが、この膜厚分配は各種 GaN系半導体デバイスに応じて任意に変更しても上記と同様の効果が得られる。ただし、中間層 3 1 の総膜厚は正孔の拡散長(0.2 mm)以下であることが好ましい。

[0065]

尚、本実施形態では、中間層 3 1 を 2 元混晶の G a N で構成したが、 3 元混晶の A l G a N および I n G a N、さらに 4 元混晶の A l I n G a Nであっても適用可能である。

[0066]

尚、本実施形態では、窒化物系III-V族化合物半導体について検討したが、 砒化ガリウム(GaAs)、燐化インジウム(InP)およびセレン化ジンク(ZnSe)などの他の化合物半導体においても当然ながら適用可能である。

[0067]

(第2の実施形態の比較例1)

上記第2の実施形態の比較例として、上記中間層31のSi濃度を変化させた場合について、Mgの活性層内への拡散状態を比較検討した。

[0068]

[0069]

本比較例1の結晶成長が終了した各レーザウエハーにおいて、SIMS法を用いて、Mgの活性層への拡散状態を評価した(図16)。図16から、全てのレーザ素子において、Mgが活性層内(第3の量子井戸20から第1の量子井戸16に向けて)に拡散している様子がわかる。ただし、Mg拡散の程度は、レーザ素子7が最も顕著であり、次いでレーザ素子6、レーザ素子8の順番で拡散が抑制されていることがわかる。また、レーザ素子8では、レーザ素子5と同様にMgの集積(パイルアップ)が発生している。以上から、Mg拡散抑制層32のSi濃度をp型A10.18Ga0.82Nキャップ層32のMg濃度(約1E19cm⁻³)と同程度以上にすることで、Mg拡散の抑制が顕著になることを見出した。

[0070]

尚、本実施形態では、上記中間層 3 1 (総膜厚: 6 0 nm)のアンドープ領域とSiドープ領域の膜厚を各々15 nmおよび 4 5 nmとしたが、この膜厚分配は各種 GaN系半導体デバイスに応じて任意に変更しても上記と同様の効果が得

られる。ただし、中間層 31 の総膜厚は正孔の拡散長(0.2 mm)以下であることが好ましい。

[0071]

尚、本比較例では、中間層31を2元混晶のGaNで構成したが、3元混晶のAlGaNおよびInGaN、さらに4元混晶のAlInGaNであっても適用可能である。

[0072]

尚、本比較例では、窒化物系III-V族化合物半導体について検討したが、砒化ガリウム(GaAs)、燐化インジウム(InP)およびセレン化ジンク(ZnSe)などの他の化合物半導体においても当然ながら適用可能である。

[0073]

(第3の実施形態)

本発明に係る第3の実施形態は、GaN系半導体レーザの結晶成長において、p型ドーパントであるMgの拡散を抑制し、且つELO選択成長法により転位密度を低減することで、高温および高光出力動作においても長寿命化が可能なGaN系レーザを高歩留りで製造する方法を提供することを目的とする。

[0074]

以下、本発明の第3の実施形態によるGaN系半導体の結晶成長方法の詳細について図面を参照しながら説明する。

[0075]

図17は本実施形態に係るレーザ構成断面図を示している。まず、(0001)面を主面とするサファイア基板31を酸溶液を用いて洗浄を行なう。その後、洗浄した基板31をMOVPE装置(図示せず)の反応炉内のサセプタに保持し、反応炉を真空排気する。続いて、反応炉内を圧力が300Torrの水素雰囲気とし、温度を約1100℃にまで昇温して基板31を加熱し表面のサーマルクリーニングを約10分間行なう。

[0076]

次に、反応炉を約500℃にまで降温した後、基板31の主面上に、供給量7 sccmのトリメチルガリウム (TMG) と、供給量が7.5slmのアンモニ ア(NH₃)ガスと、キャリアガスとして水素とを同時に供給することにより、厚さが $20\,\mathrm{nm}$ の $\mathrm{Ga\,N}$ よりなる低温バッファ層を成長する。続いて、反応炉を約 $1000\,\mathrm{C}$ にまで昇温し、厚さが約 $1\,\mathrm{mm}$ の $\mathrm{Ga\,N}$ 層32を成長する(図170)。

[0077]

この後、基板31を反応炉から取り出し、GaN層32上に選択成長用の絶縁膜33を形成する。絶縁膜33は二酸化珪素(SiO_2)とし、プラズマCVD装置で100nm程度堆積させる(図17(b))。続いて、絶縁膜33上にレジスト膜34を塗布しフォトリソグラフィー法により、ラインアンドスペース状のレジストパターンを形成する(図17(c))。(レジスト膜の幅(Ws):レジスト除去幅(Wl))=(15mm:3mm)。ただし、このストライプ方向はGaN膜の<1-100>方向である。この後、レジスト膜をエッチングマスクとして、レジスト除去部の絶縁膜33をフッ酸溶液で除去しGaN層32を露出させる。続いて、アセトンなどの有機溶液によりレジスト膜を除去する(図17(d))。

[0078]

この後、GaN層をELO選択成長するために、ストライプ状の絶縁膜33が 堆積された基板31を上記MOVPE装置の反応炉内のサセプタに再び保持し、 反応炉を真空排気する。続いて、反応炉内を圧力が200<math>Torron水素雰囲気 とし、温度を約1000Cにまで昇温して、供給量7sccmのトリメチルガリウム(TMG)と、供給量が7.5slmのアンモニア(NH3)ガスと、キャリアガスとして水素とを同時に供給することにより、GaN層35をELO選択成長する。GaN層35は選択成長初期には SiO_2 開口部分で成長を開始するが(図17(e))、成長が進行すると SiO_2 膜上に迫出して成長し(図17(f))、やがてGaN膜35は平坦化する(図17(g))。ELO選択成長の初期検討として、GaN膜35の貫通転位密度を断面透過電子顕微鏡(TEM)で評価したところ、 SiO_2 開口部分では約1 $ElOcm^{-2}$ 、 SiO_2 上のELO部分においては約5 $E8cm^{-2}$ となり、ELO選択成長により転位密度が1/20程度に低減できることがわかった。

[0079]

レーザ構造の結晶成長においては、厚さ約5mmの上記GaN膜35上にn型 ドーパントとしてシラン(SiH4)ガスも供給して、厚さが約2mmでSi不純 物濃度が約1E18cm-3のn型GaNよりなるn型コンタクト層36を成長す る。次に、トリメチルアルミニウム (TMA) も供給しながら、厚さが約0.7 mmでSi不純物濃度が約5E17cm-3のn型Al0.07Ga0.93Nよりなるn 型クラッド層37を成長する。続いて、厚さが約120nmでSi不純物濃度が 約1 E 1 8 c m-3の n 型 G a N よりなる第 1 の光ガイド層 3 8 を成長した後、温 度を約800℃にまで降温し、キャリアガスを水素から窒素に変更して、トリメ チルインジウム(TMI)とTMGを供給して厚さが約3nmのIn0.1Ga0.9 Nよりなる量子井戸(3層)と、厚さが約9 n m の G a N よりなるバリア層(2 層)からなる多重量子井戸活性層を成長する。この際、活性層の発光効率を向上 させるために、バリア層の成長時にSiHaガスも供給して、バリア層のみにS i 不純物濃度が2E18cm⁻³程度のSiをドーピングしている。尚、活性層の 層構造の詳細は、光ガイド層38に近い方から順番に、第1のGaNバリア層3 9、第1のIn0.1Ga0.9N量子井戸40、第2のGaNバリア層41、第2の I no 1G ao 9N量子井戸42、第3のGaNバリア層43、第3のIno 1G a0gN量子井戸44である。引き続いて、厚さが約60nmのGaNよりなる 中間層45を成長する。ただし、上記中間層45は、上記第2の実施形態と同様 、第3の量子井戸44に近い方の約15nmでアンドープとし、残りの約45n mをSiH4ガスを供給しSi不純物濃度が3E19cm-3程度のn型GaNと なるように成長した。その後、再び反応炉内の温度を約1000℃にまで昇温し キャリアガスを窒素から水素に戻して、p型ドーパントであるCp₂Mgガスを 供給しながら、厚さが約20nmでMg不純物濃度が約1E19cm-3のp型A 10.18G a 0.82Nよりなるキャップ層 4 6 を成長する。次に、厚さが約120 n mでMg不純物濃度が約1E19cm-3のp型GaNよりなる第2の光ガイド層 47を成長する。続いて、厚さが約0.5mmでMg不純物濃度が約1E19c m-3のp型Al_{0.07}Ga_{0.93}Nよりなるp型クラッド層48を成長する。最後に 、厚さが約0.05mmでMg不純物濃度が約1E19cm-3のp型GaNより

なるp型コンタクト層49を成長する(図17(h))。また、活性層付近のレーザ構成断面図を図18に示す。

[0080]

引き続く、レーザ加工プロセスは、p側リッジ構造をSiO2膜33上の低転位密度部分に形成する以外は、上記第1の実施形態と同様である。

[0081]

第3の実施形態は、レーザ素子特性に以下に述べる大きな特徴を有している。

[0082]

本実施形態により作製したレーザ素子9は、電流注入により室温連続発振に到 った。この際の閾値電流およびスロープ効率は各々35mA、1.4W/Aであ った。上記第2の実施形態のレーザ素子5と比較すると、閾値電流およびスロー プ効率ともに改善していることがわかる。これは、レーザ素子9の活性層領域の 転位密度が、レーザ素子5の1/20程度の低減されていることに起因する。つ まり、活性層内の転位密度低減により、非発光再結合中心が減少し、発光効率が 向上したことに起因していると思われる。次に、光出力30mWにおける消費電 力が、上記第1の実施形態と同程度(0.6W)のレーザ素子を選別して、30 mWのAPC寿命試験を実施した(図19)。結果として、レーザ素子9の劣化 率はレーザ素子5の1/10倍程度(1時間当たり0.03mA程度)以下であ り、寿命時間が1000時間以上の安定動作を確認し、劣化進行を大幅に抑制で きることがわかった。すなわち、従来の通り、GaN系発光素子の長寿命化対策 として、転位密度を低減することが重要であることがわかったが、この前提条件 として、レーザ素子5のように活性層内の不純物濃度を制御することが重要な要 素であることは言うまでもない。また、上記第1の実施形態の比較例2で前述し たように、活性層内へのMg拡散がEL発光むらの主原因であるため、上記中間 層45の導入によるMg拡散抑制でEL発光むらが低減する。このEL発光むら は、ウエハー面内で発光効率(閾値電流およびスロープ効率)の異なるレーザ素 子を発生させることに繋がる。このため、EL発光むらの低減は、ウエハー面内 でのレーザ素子の生産歩留り向上および低コスト化に大きく寄与する。

[0083]

尚、本実施形態では、上記中間層 45 (総膜厚:60nm)のアンドープ領域とSi ドープ領域の膜厚を6415nmおよび 45nmとしたが、この膜厚分配は各種 GaN系半導体デバイスに応じて任意に変更しても上記と同様の効果が得られる。ただし、中間層 45 の総膜厚は正孔の拡散長(0.2mm)以下であることが好ましい。

[0084]

尚、本実施形態では、中間層 4 5 を 2 元混晶の G a N で構成したが、 3 元混晶の A l G a N および I n G a N、 さらに 4 元混晶の A l I n G a N であっても 適用可能である。

[0085]

尚、本実施形態では、窒化物系III-V族化合物半導体について検討したが、 砒化ガリウム(GaAs)、燐化インジウム(InP)およびセレン化ジンク(ZnSe)などの他の化合物半導体においても当然ながら適用可能である。

[0086]

【発明の効果】

本発明に係る第1の半導体の製造方法は、上記の目的を達成し、基板上に n型不純物をドーピングした化合物半導体からなる第1の半導体層を成長する工程と、その上に前記 n型不純物濃度と異なる濃度の n型不純物をドーピングした化合物半導体からなる第2の半導体層を成長する工程と、さらにその上に p型不純物をドーピングした化合物半導体からなる第3の半導体層を成長する工程を備えており、第2の半導体層下への p型不純物の拡散が抑制されることを特徴とする。第2の半導体層の n型不純物濃度を制御することにより、第3の半導体層から拡散してくる p型不純物の拡散を抑制することにより、第3の半導体層から拡散してくる p型不純物原子は格子間位置に存在するために容易に拡散し、拡散により置換型位置に存在する n型不純物と出会うと、ドナー・アクセプター相互作用(クーロン相互作用)により、電気的に中性で安定な複合体を形成することに起因すると思われる。

[0087]

第2の半導体発光素子の製造方法は、上記第1の製造方法において、第1の半

導体層と第2の半導体層の間に活性層を配置することを特徴とする。上記のように、第2の半導体層は第3の半導体層からのp型不純物の拡散が抑制する。このため、第2の半導体層下に活性層を配置することで、活性層中へのp型不純物拡散が抑制され、活性層の結晶性の低下が抑制される。また、第1および第3の半導体層は各々、n型およびp型不純物がドーピングされているために、第1の半導体層と第2の半導体層の間に活性層を配置することにより、半導体発光素子に電流を注入した場合には、電子と正孔が効率よく活性層に注入されることになる。

[0088]

本発明に係る第3の半導体の製造方法は、上記第1および第2の製造方法において、第2の半導体層のn型不純物濃度が均一でないことを特徴とする。第6の製造方法で後述するように、第2の半導体層のn型不純物濃度を、p型不純物をドーピングした第3の半導体層に近い領域で高くした場合、p型不純物の拡散抑制に効果的になる。さらに、第2の半導体層のn型不純物濃度を、第1の半導体層に近い領域で低濃度化した場合には、第2の半導体層下へのn型不純物の拡散抑制に効果的である。この場合、第1の半導体と第2の半導体層の間に活性層を配置すると、活性層へのp型不純物の拡散だけでなく、n型不純物の拡散も抑制されるため、活性層の結晶性低下を抑制できる。

[0089]

第4の半導体の製造方法は、上記第1、2および第3の製造方法において、第2の半導体層のn型不純物濃度が第3の半導体層のp型不純物濃度と同等以上であることを特徴とする。第3の半導体層から第2の半導体層へ拡散してきたp型不純物原子と、第2の半導体層のn型不純物原子とは、ドナー・アクセプター相互作用(クーロン相互作用)により電気的に中性で安定な複合体を形成する。このため、p型不純物は第2の半導体層を容易に拡散すると思われる。ここで、第2の半導体層のn型不純物濃度を第3の半導体層のp型不純物濃度と同等以上に制御することにより、拡散してきたp型不純物は第2の半導体層と第3の半導体層との界面近傍のみに集積(パイルアップ)するようになる。このため、第2の半導体層全体を拡散するp型不純物は抑制され、例えば、第2の半導体層下に活

性層が配置された場合においても、活性層中にp型不純物が拡散して結晶性を低下することを回避できる。

[0090]

第5の半導体の製造方法は、上記第4の製造方法において、第2の半導体層の n型不純物濃度が少なくとも1E19cm-3以上であることを特徴とする。例 えば、窒化物系III-V族化合物半導体の場合、一般的にp型不純物をドーピングしても、その電気的活性化率が数%程度であるためp型半導体層の電気伝導率は低くなる傾向がある。このため、p型半導体層の電気伝導率を向上させるには、p型不純物を1E19cm-3程度以上に多量にドーピングする必要があり、この場合で電気伝導に寄与する正孔濃度は1E18cm-3程度である。したがって、上記第4の製造方法において、第2の半導体層のn型不純物濃度を少なくとも1E19cm-3以上に制御することで、第3の半導体層からのp型不純物拡散を効果的に抑制できる。

[0091]

本発明に係る第6の半導体の製造方法は、上記第3、4および第5の製造方法において、第2の半導体層のn型不純物濃度が第3の半導体層に近いほど高くなることを特徴とする。第2の半導体層のn型不純物濃度において、第3の半導体層側で高濃度とすることで、上記第4の製造方法に記述の理由により、第3の半導体層から第2の半導体層へのp型不純物拡散は効果的に抑制できる。一方、第2の半導体層のn型不純物濃度において、第1の半導体層側で低濃度とすることで、第2の半導体層のn型不純物が第1の半導体層へ拡散することを効果的に抑制できる。このため、例えば、第2の半導体層下に発光素子の活性層が配置された場合においても、活性層中にn型不純物が拡散して結晶性を低下することを回避できる。

[0092]

第7の半導体の製造方法は、上記第3、4、5および第6の製造方法において、第2の半導体層中で意図的にn型不純物をドーピングしない領域を形成することを特徴とする。第11の製造方法で後述するように、例えば、窒化物系III-V族化合物半導体では、他の化合物半導体と比較して、電気伝導に寄与する正孔

の有効質量が大きいため、その正孔の拡散長は0.2mm程度以下と非常に小さな数値である。ここで、例えば、第2の半導体層下に発光素子の活性層を配置した場合で、第3の半導体層から正孔、第1の半導体層から電子を各々活性層に注入することを考える。第3の半導体層の正孔が、第2の半導体層中を電気伝導で拡散して、効率よく活性層へ注入されるためには、第2の半導体層の膜厚を正孔の拡散長以下に制御する必要がある。この場合、第2の半導体層の n型不純物濃度が全体的に高い場合、拡散で進行する正孔は不純物散乱の影響を受けるため、その拡散長がさらに短くなり、活性層への注入効率が低下する。このため、第2の半導体層中で意図的に n型不純物をドーピングしない領域を形成することにより、第2の半導体層中を拡散で進行する正孔が不純物散乱の影響を受けにくくなり、第3の半導体層の正孔が、第2の半導体層中を容易に電気的に拡散して、効率よく活性層に注入されるようになる。

[0093]

本発明に係る第8の半導体の製造方法は、上記第7の製造方法において、第2の半導体層中で意図的にn型不純物をドーピングしない領域が、第1の半導体層に近い側で形成されることを特徴とする。上記第6および第7の製造方法を考慮すると、第2の半導体層中で意図的にn型不純物をドーピングしない領域が、第1の半導体層に近い側で形成することにより、第2の半導体層下に発光素子の活性層を配置した場合に、正孔が効率良く電気的に活性層へ注入され、且つ第3の半導体層からのp型不純物拡散および第2の半導体層からのn型不純物拡散が共に抑制されることで、活性層の結晶性低下を抑制できる。

[0094]

第9の半導体の製造方法は、上記第1、2、3、4、5、6、7および第8の製造方法において、p型不純物が少なくともマグネシウム原子を含むことを特徴とする。例えば、窒化物系III-V族化合物半導体の場合、一般的にp型不純物をドーピングしても、その電気的活性化率が数%程度であるためp型半導体層の電気伝導率は低くなる傾向がある。p型不純物としてマグネシウムを使用することで、この電気的活性化率を最大にすることができ、p型半導体層の電気伝導率を向上させることができる。

[0095]

本発明に係る第10の半導体の製造方法は、上記第1、2、3、4、5、6、7および第8の製造方法において、n型不純物が少なくともシリコン原子を含むことを特徴とする。例えば、窒化物系III-V族化合物半導体のn型電気伝導制御としては、シリコンを含むn型不純物をドーピングする方法が制御性に優れ、一般的に現在主流となっている。このため、第2の半導体層のn型不純物としてもシリコンを使用することが最適である。

[0096]

第11の半導体の製造方法は、上記第1、2、3、4、5、6、7および第8の製造方法において、第2の半導体層の膜厚が、化合物半導体中の正孔の拡散長以下であることを特徴とする。例えば、第2の半導体層下に発光素子の活性層を配置した場合で、第3の半導体層から正孔、第1の半導体層から電子を各々活性層に注入することを考える。第3の半導体層の正孔が、第2の半導体層中を電気伝導で拡散して、効率よく活性層へ注入されるためには、第2の半導体層の膜厚を正孔の拡散長以下に制御する必要がある。

[0097]

本発明に係る第12の半導体の製造方法は、上記第1、2、3、4、5、6、7、8、9、10および第11の製造方法において、化合物半導体が窒化物系III-V族化合物半導体であることを特徴とする。

[0098]

第13の半導体の製造方法は、上記第11および第12の製造方法において、第2の半導体層の膜厚が少なくとも0.2mm以下であることを特徴とする。上記第7の製造方法で前述したように、一般に、窒化物系III-V族化合物半導体では、他の化合物半導体と比較して、電気伝導に寄与する正孔の有効質量が大きいため、その正孔の拡散長は0.2mm程度以下と非常に小さな数値である。ここで、例えば、第2の半導体層下に発光素子の活性層を配置した場合で、第3の半導体層から正孔、第1の半導体層から電子を各々活性層に注入することを考える。第3の半導体層の正孔が、第2の半導体層中を電気伝導で拡散して、効率よく活性層へ注入されるためには、第2の半導体層の膜厚を正孔の拡散長(0.2

mm) 以下に制御する必要がある。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明の第1の実施形態に係るGaN系半導体レーザの構成断面図

【図2】

本発明の第1の実施形態に係るG a N系半導体レーザの活性層付近の構成断面 図

【図3】

本発明の第1の実施形態に係るGaN系半導体レーザ(レーザ素子1)のSI MS結果を示す図

図4

本発明の第1の実施形態に係るGaN系半導体レーザ(レーザ素子1)のプロセス終了後の構成断面図

【図5】

本発明の第1の実施形態に係るGaN系半導体レーザ(レーザ素子1)の電流 - 光出力特性を示す図

【図6】

本発明の第1の実施形態に係るGaN系半導体レーザ(レーザ素子1)の30mWの室温APC寿命試験の結果を示す図

【図7】

本発明の第1の実施形態の比較例1に係るGaN系半導体レーザ(レーザ素子 2)のSIMS結果を示す図

[図8]

本発明の第1の実施形態の比較例1に係るGaN系半導体レーザ(レーザ素子 2)の30mWの室温APC寿命試験の結果を示す図

【図9】

本発明の第1の実施形態の比較例1の追加試験に係るGaN系半導体レーザの 活性層へのMgドーピング有無(試料1,2)に対する室温PL特性を示す図

【図10】

本発明の第1の実施形態の比較例2に係るGaN系半導体レーザ(レーザ素子 4)のSIMS結果を示す図

【図11】

本発明の第1の実施形態の比較例2に係るGaN系半導体レーザ(レーザ素子 4)のAPC寿命試験後のSIMS結果を示す図

【図12】

本発明の第2の実施形態に係るGaN系半導体レーザの構成断面図

【図13】

本発明の第2の実施形態に係るGaN系半導体レーザの活性層付近の構成断面 図

【図14】

本発明の第2の実施形態に係るGaN系半導体レーザ(レーザ素子5)のSI MS結果を示す図

【図15】

本発明の第2の実施形態に係るGaN系半導体レーザ(レーザ素子5)の30 mWの室温APC寿命試験の結果を示す図

【図16】

本発明の第2の実施形態の比較例1に係るGaN系半導体レーザ(レーザ素子 6,7,8)のSIMS結果を示す図

【図17】

本発明の第3の実施形態に係るGaN系半導体レーザのプロセス工程を示す構成断面図

【図18】

本発明の第3の実施形態に係るGaN系半導体レーザの活性層付近の構成断面 図

【図19】

本発明の第3の実施形態に係るGaN系半導体レーザ(レーザ素子9)の30mWの室温APC寿命試験の結果を示す図

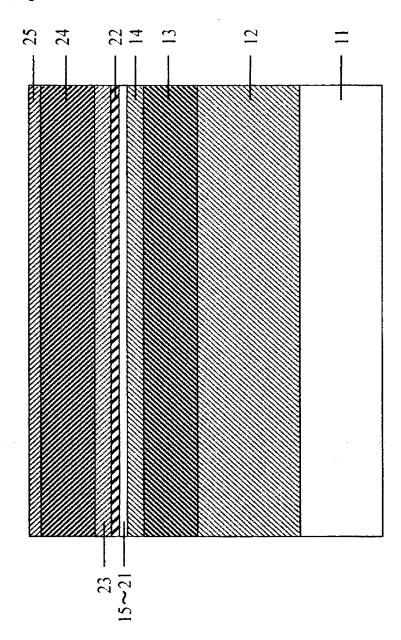
【符号の説明】

- 11 サファイア基板
- 12 n型GaNコンタクト層
- 13 n型Al_{0.07}Ga_{0.93}Nクラッド層
- 14 n型GaN光ガイド層
- 15 第1GaNバリア層
- 16 第1 I n_{0.1}G a_{0.9}N量子井戸
- 17 第2GaNバリア層
- 18 第2 I n_{0.1}G a_{0.9}N量子井戸
- 19 第3GaNバリア層
- 20 第3 I n_{0.1}G a_{0.9}N量子井戸
- 2 1 GaN中間層
- 22 p型Al_{0.18}Ga_{0.82}Nキャップ層
- 23 p型GaN光ガイド層
- 24 p型A l_{0.07}G a_{0.93}Nクラッド層
- 25 p型GaNコンタクト層

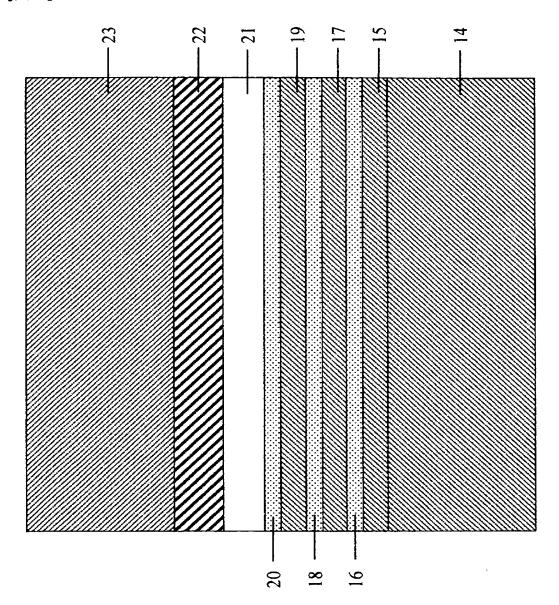
【書類名】

図面

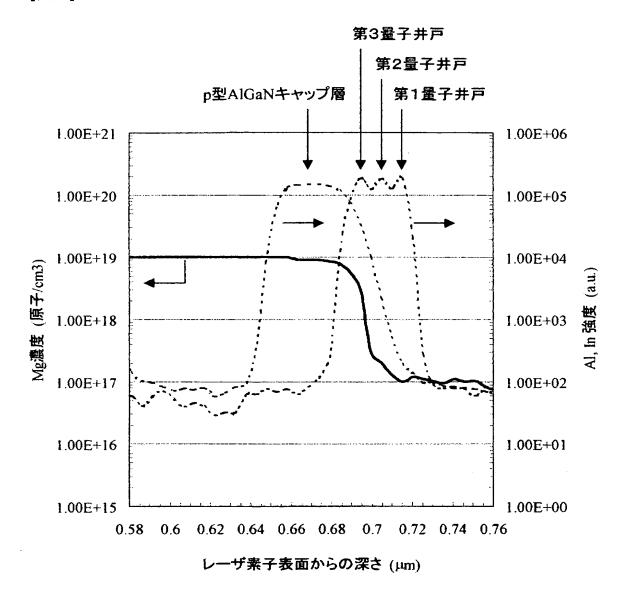
【図1】



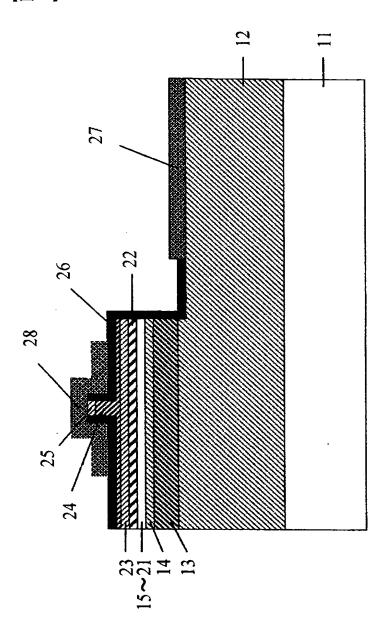
【図2】



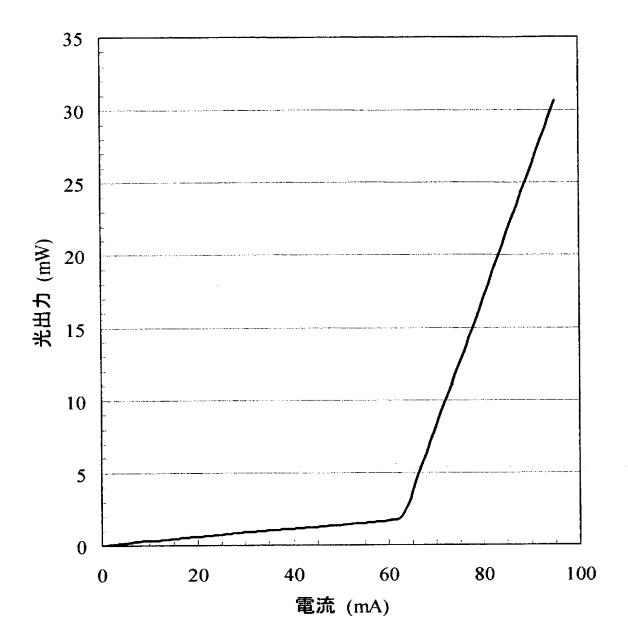
【図3】



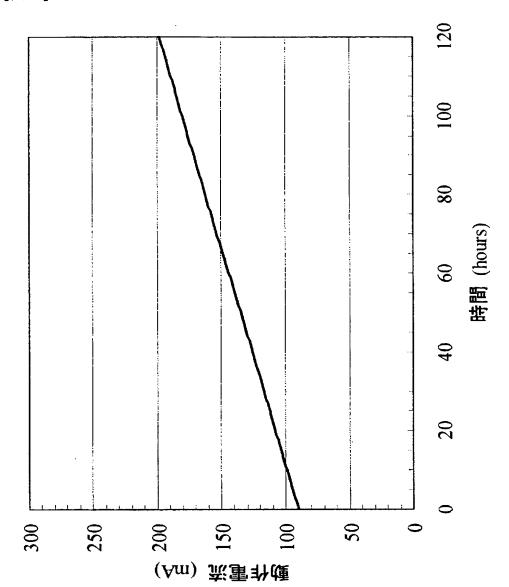
【図4】



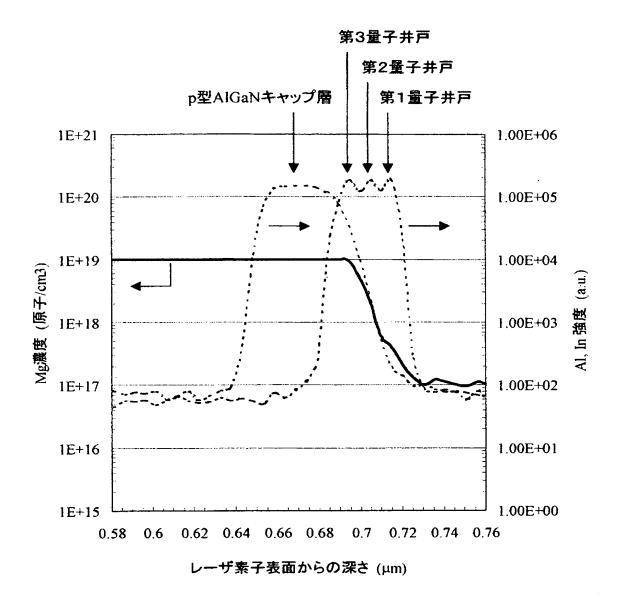
【図5】



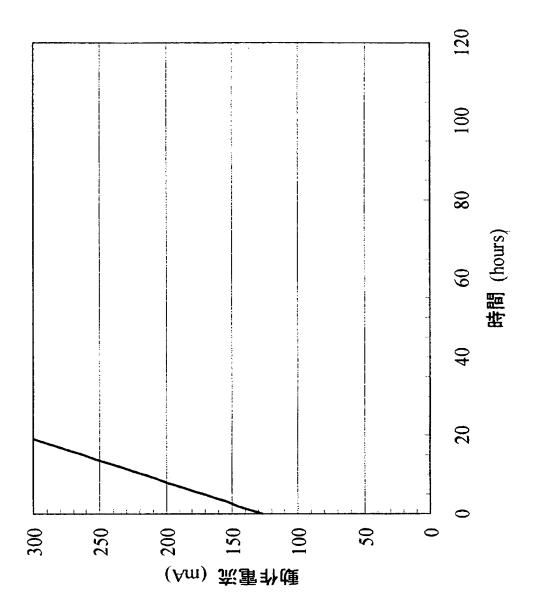
【図6】



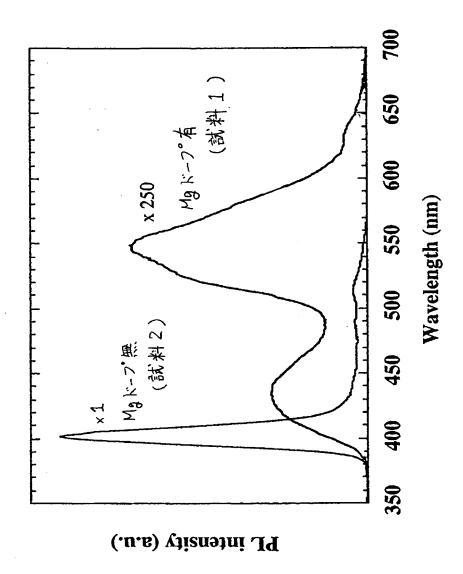
【図7】



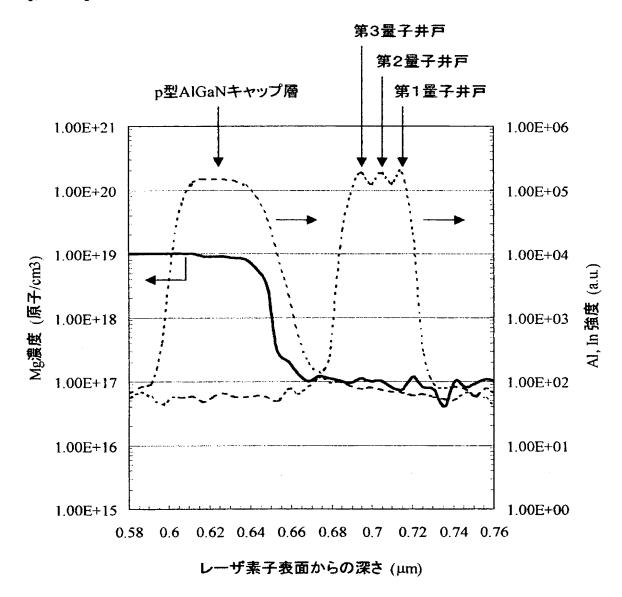
【図8】



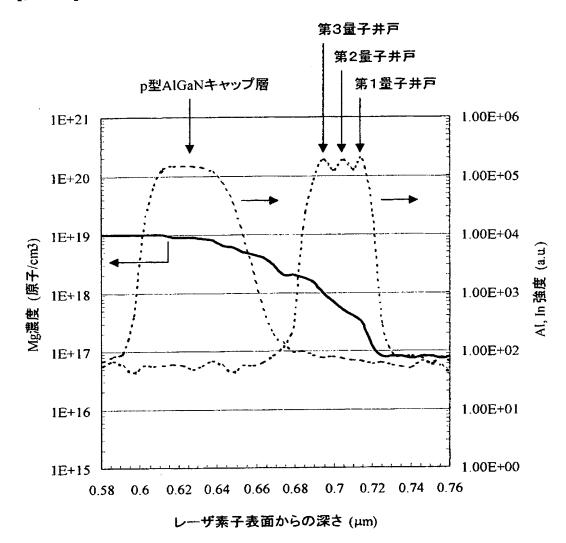
【図9】



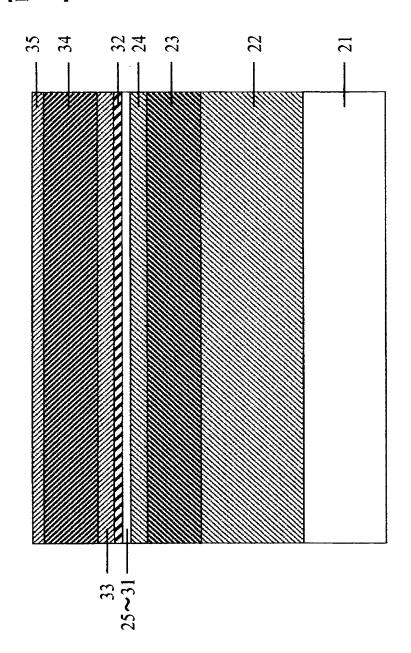
【図10】



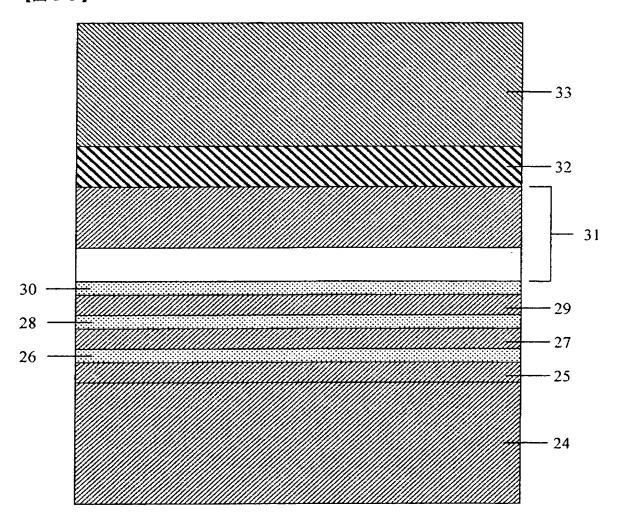
【図11】



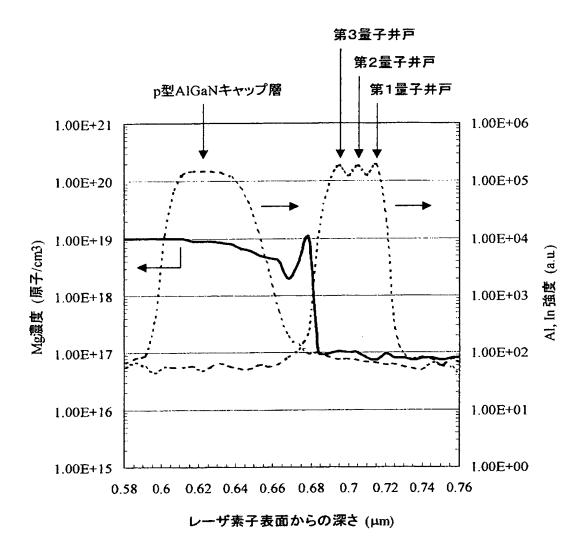
【図12】



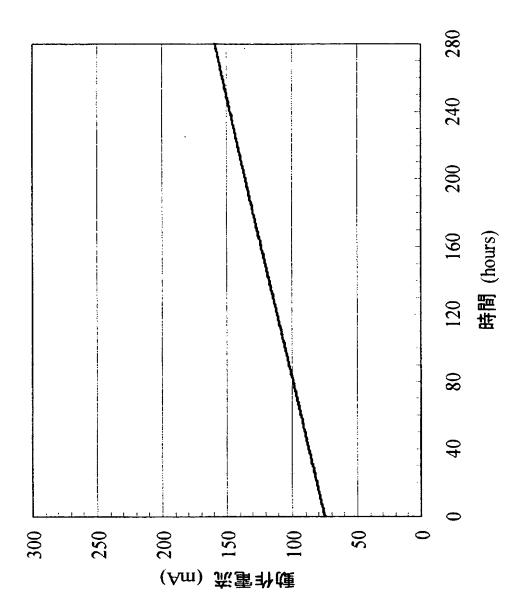
【図13】



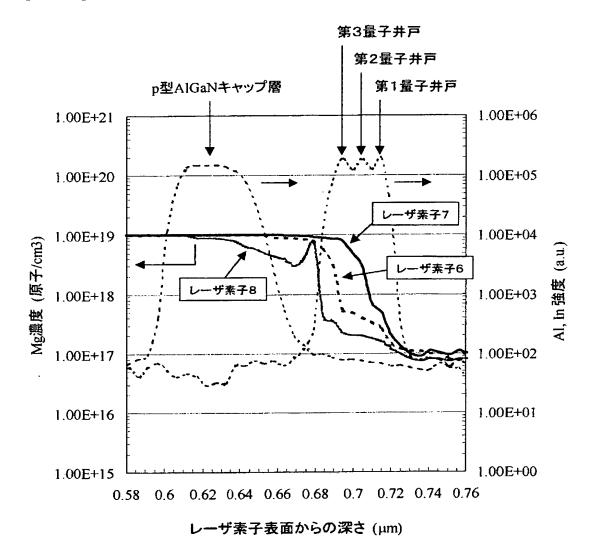
【図14】



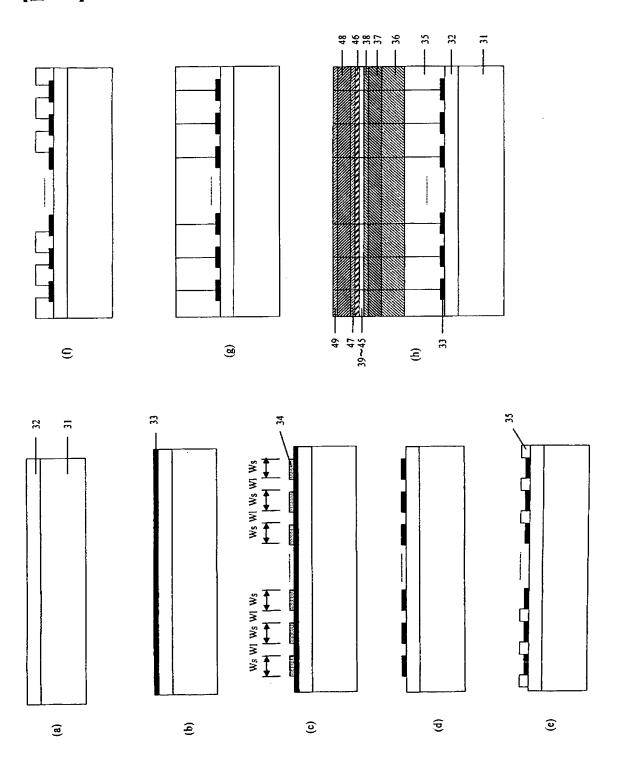
【図15】



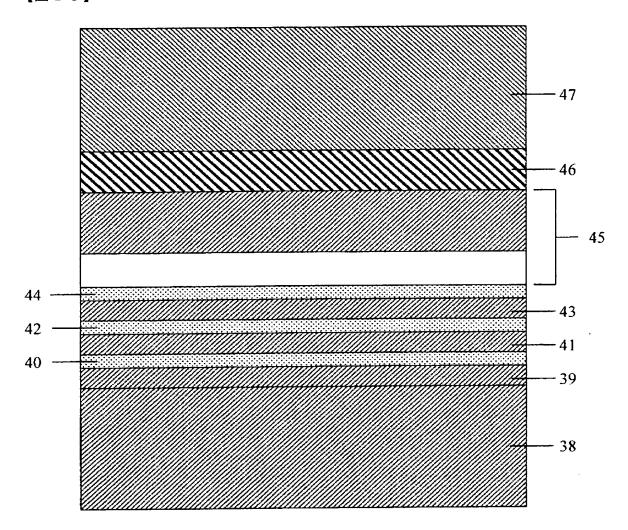
【図16】



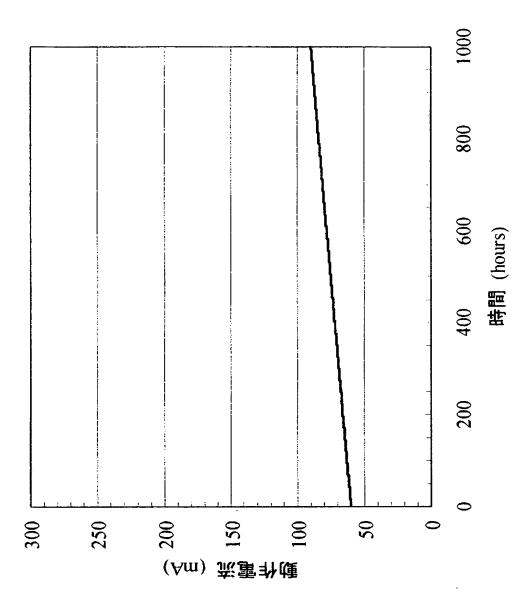
【図17】



【図18】



【図19】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高温および高光出力動作においても長寿命化が可能なGaN系半導体レーザを高歩留りで製造する方法を提供する。

【解決手段】 基板上に n型不純物をドーピングした化合物半導体からなる第 1 の半導体層を成長させ、その上に n型不純物濃度と異なる濃度の n型不純物をドーピングした化合物半導体からなる第 2 の半導体層を成長させ、さらにその上に p型不純物をドーピングした化合物半導体からなる第 3 の半導体層を成長させて、第 2 の半導体層下への p型不純物の拡散を抑制する。第 2 の半導体層の n型不純物濃度を制御することにより、第 3 の半導体層から拡散してくる p型不純物の拡散を抑制することが可能になる。

【選択図】 図1

特願2002-062962

出願人履歴情報

識別番号

[000005821]

1. 変更年月日 [変更理由] 住 所 氏 名 1990年 8月28日 新規登録 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社